



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66034

(45)

(51) Kv.Kk.³/Int.Cl.³ D 21 C 11/04

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökan

812053

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag

30.06.81

(23) Alkuperä — Giltighetadag

30.06.81

(41) Tehtävä julkaisua — Brevet offentlig

31.12.82

(44) Näytteenotto ja koejulkaisu pvm. —
Ansökan utlägd och utskriftens publicerad

30.04.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71)(72) Allan Johansson, Rue des Latter, 1217 Mayrin, Sveitsi-Schweiz(CH)
Teemu Tanner, Kohmankaari 1 K 43, 33310 Tampere 31, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

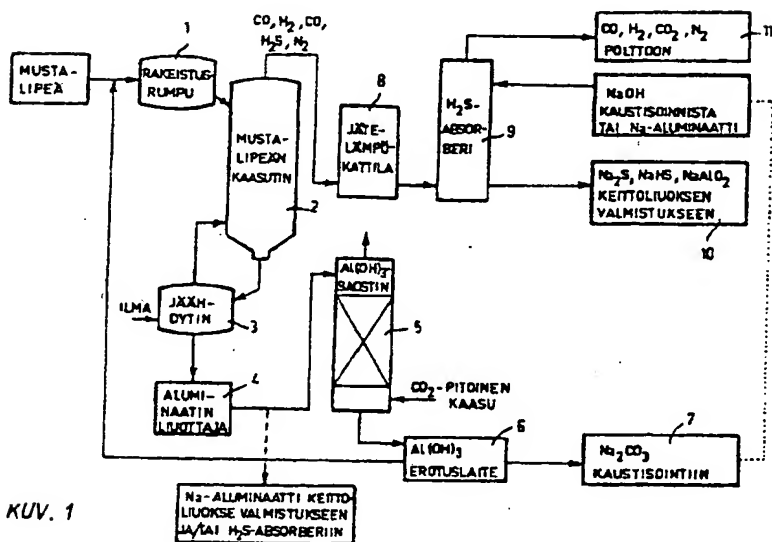
(54) Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteen-
ottamiseksi - Förfarande för framställning av cellulosa och
för återvinning av kemikalier

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää sulfaattijätelipeän kemi-
kaalien ja lämmön talteenottamiseksi, jolloin haihdu-
tettu mustalipeä rakeistetaan kierrätetyn $Al(OH)_3$:n
ja $NaAlO_2$:n tai $TiO_2 \cdot n \cdot H_2O$:n ja Na_2TiO_3 :n avulla,
jonka jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen,
jossa lämpötila on $700-1250^\circ C$. Rakeet, jotka eivät
sisällä hiiltä, orgaanista aineista tai rikkiä, poiste-
taan kaasuttimesta, jäähdytetään ilmalla ja murskataan,
jonka jälkeen osa muodostuneesta natriumaluminaatista
tai natriumtitanaatista haluttaessa kierrätetään
rakeistukseen ja loput liuotetaan veteen. Tällöin muo-
dostuu joko $NaOH$:a ja $TiO_2 \cdot n \cdot H_2O$:a, joka saostuu ja
palautetaan kiertoön, tai, käytettäessä $Al(OH)_3$ -kiertoa,
alkaallinen aluminaattiliuos, jota suoraan voidaan käyt-
tää H_2S :n absorptioliuoksena ja keittoliuoksena sulfaatti-
keitossa $Al(OH)_3$ voidaan myös saostaa liuoksesta ja
kierrättää takaisin rakeistukseen, jolloin jäljelle
jäävä, pääasiassa Na_2CO_3 :a sisältävä emäliuos
johdetaan kaustisointiin. Jätelipeän kaasutuksesta saa-
tu kaasuseos jäähdytetään, jonka jälkeen H_2S absorboidaan
kaasusta $NaOH$ -liuokseen tai suoraan alkaliseen alumi-
naattiliuokseen. Saatu liuos johdetaan keittoliuoksen
valmistukseen ja poltтокаasu poltetaan.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av kemikalier och värme i sulfatavlut, varvid indunstad svartlut granuleras medelst cirkulerad $\text{Al}(\text{OH})_3$ och NaAlO_2 eller $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ och Na_2TiO_3 , varefter partiklarna tillförs en gasningsanordning för avlut, där temperaturen är $700-1250^\circ\text{C}$. Partiklarna, som ej innehåller kol, organiskt material eller svavel, avlägsnas från gasningsanordningen, avkyles med luft och krossas varefter en del av det bildade natriumaluminatet eller natriumtitanatet om så önskas cirkuleras till granuleringen och resten löses i vatten. Härvid bildas antingen NaOH och $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, som faller ut och återföres för cirkulation, eller, vid användning av $\text{Al}(\text{OH})_3$ -cirkulation, en alkalisk aluminatlösning, som direkt kan användas som absorptionslösning för H_2S eller som kokvätska i sulfatkoket. $\text{Al}(\text{OH})_3$ kan även utfällas ur lösningen och återcirkuleras till gränuleringen, varvid den resterande moderlösningen innehållande huvudsakligen Na_2CO_3 leds till kausticeringen. Gasblandningen, som erhållits vid gasningen av avluten, avkyles, varefter H_2S absorberas från gasen i en NaOH -lösning eller direkt i den alkaliska aluminatlösningen. Den erhållna lösningen leds till kokvätskeframställningen och förbränningsgaserna brännes.



KUV. 1

Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi.

Keksintö koskee alkalista selluloosakeittoa, jossa
5 keittokemikaaleina käytetään natriumaluminaattia ja natrium-
sulfidia. Tarkemmin sanottuna keksintö koskee menetelmää
selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottami-
seksi, jolloin lehti- tai havupuuhaketta keitetään natrium-
sulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuoksella tavan-
10 omaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuht-
teissa. Menetelmälle on tunnusomaista, että keitosta ero-
tettu jäteliipeä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasutti-
meen, jossa lämpötila on $700-1250^{\circ}\text{C}$, kuuma epäorgaaninen
aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen
15 tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja
saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa
tuotetun kaasun sisältämän H_2S :n absorptioliuoksena, jolloin
saadaan 1-4 paino-% Na_2S :a ja NaHS :a sekä 5-20 paino-%
 NaAlO_2 :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman
20 erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu
rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä keittokemikaalit
ovat palautettavissa keittoon regeneroidussa muodossa ilman
erillistä kaustisointivaihetta. Aluminaatin käyttö auto-
25 kaustisoinnin apukemikaalina on sinänsä tunnettua sulfiitti-
prosessissa, ns. Sonoco-menetelmässä (Cook, W.R. Tappi
57 (1974), 9, s. 94-96), sekä FI-patenttijulkaisun 62 562
mukaisessa kaksivaihepoltossa. Aluminaattia on myös ehdo-
tettu lisättäväksi rikkivapaaseen alkalikeittoon (ns. sooda-
30 keitto) (ks. US-patenttijulkaisu 2 601 110), jolloin kuiten-
kin noin puolet alkalista on lisättävä natriumhydroksidin
muodossa, mikä tekee autokaustisoinnin mahdolltomaksi.

Julkaisussa Paperi ja puu No 2, 1979, s. 98-103
todetaan, että natriumaluminaatti ei ole riittävän vahva
35 emäs, jotta se voisi korvata natriumhydroksidin keitossa.

Julkaisussa Paperi ja puu No 3, 1978, s. 129-132 todetaan, että natriumaluminaatti-autokaustisointia voidaan käyttää vain rikittömässä keitossa.

- Seuraavassa viitataan liitteenä olevaan kuvioon 1, jossa on esitetty $\text{Al}(\text{OH})_3$:n kierto ja jätelipeän kaasutus keksinnön mukaisessa menetelmässä.

- Keitosta 1 saatu haihdutettu mustalipeä 2 rakeistetaan kierrätetyn $\text{Al}(\text{OH})_3$:n ja NaAlO_2 :n kanssa 10-20 mm:n rakeiksi rakeistusrummuissa 3, sinänsä tunnetulla tavalla, minkä jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen 4, jossa lämpötila on $700-1250^\circ\text{C}$. Muodostuvan natriumaluminaatin korkean sulamispisteen vuoksi toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Jätelipeän kaasutus on tunnettua tekniikkaa mm. SCA-Billerud-prosessista (STFI Meddelanden, serie D7, 1976, s.- 132-138). Kuumat rakeet, jotka eivät enää sisällä orgaanista ainesta eikä rikkiä, poistetaan kaasuttimen pohjalta ja jäähdytetään esim. leijupetijäähdyttimellä 5. Jäähdytys suoritetaan ilmalla, joka tarvitaan kaasutukseen. Tämän jälkeen rakeet murskataan ja haluttaessa osa muodostuneesta natriumaluminaatista kierrätetään rakeistukseen 1. Loput natriumaluminaatista liuotetaan veteen 6 ja haluttaessa veteen liukenematon aines voidaan erottaa ja palauttaa kierto.

- Jätelipeän kaasutuksesta saatu kaasuseos jäähdytetään jätelämpökattilassa 7 ja mahdollisesti lisäksi suihku-jäähdyttämällä. H_2S absorboidaan suoraan alkaliseen alumiinaattiliuokseen. Tämä on tunnettua tekniikkaa, joka voidaan suorittaa erittäin pienin H_2S -häviöin. Absorptiolaitteessa 8 H_2S reagoi NaOH :n kanssa, jolloin saadaan liuos, joka sisältää Na_2S , NaHS ja NaAlO_2 , H_2S -vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

- On yllättäen havaittu, että H_2S :n absorboinnista saatu liuos soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoliuokseksi. Näin voidaan sulfaattiselluloosaprosessin kemikaalikiertoa yksinkertaistaa keittotehon siitä kärsimättä, jolloin vältetään perinteellisen kaustisoinnin ja soodakattilan aiheuttamat korkeat investointikustannukset sekä jälkimmäiseen liittyvät käyttövaikeudet ja riskit.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tunnettuihin menetelmiin se ero ja etu, että sulan muodostus jätelipeän kaasuttimessa vältetään. Natriumaluminaatin korkeasta sulamispisteestä johtuen toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Tämän lisäksi voidaan ratkaisevasti vähentää sulfaattiprosessin investointikustannuksia aluminaattiliuosta käytettäessä välttämällä täysin kaustisointi ja yksinkertaistamalla lämmön talteenotto mustalipeästä.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä:

10

ESIMERKKI 1 (vertailuesimerkki)

Tavallinen sulfaattiselluloosakeitto suoritettiin laboratorio-olosuhteissa seuraavasti:

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran autoklaaviin lisättiin

100 g	ilmankuivattua suomalaista mäntyhaketta (kosteus 10%)
12,6 g	NaOH
6,3 g	Na ₂ S
20 3,5 g	Na ₂ CO ₃
350 g	H ₂ O

Autoklaavi suljettiin ja keitto suoritettiin nostamalla lämpötila termosoidulla öljylämmityksellä 20°C:sta 80°C:een 0,5 tunnissa ja 80°C:sta 170°C:een 2,0 tunnissa. Reaktori pidettiin lopullisessa keittolämpötilassa 170°C 1,5 tuntia. Autoklaavi jäähdytettiin tunnissa 60°C:een.

Reaktoriseos siirrettiin autoklaavista 2 l dekantteriin johon lisättiin 300 g kylmää vettä, minkä jälkeen kuidut erotettiin keittolipeästä suodattamalla. Erotettu selluloosajae pestiin kaksi kertaa 5 litralla vettä, jonka jälkeen kuidut suodatettiin eroon ja kuivattiin 12 tuntia 105°C:ssa. Näin pesty ja kuivattu selluloosajae punnittiin ja todettiin sellusaannon mallikeitossa olleen 48,3 g. Saadun selluloosan ligniinipitoisuus määrättiin n.s. kappaluvun perusteella (TAPPI standardi). Ligniinipitoisuus = 7,9%.

ESIMERKKI 2

Suoritettiin koekeitto laboratorio-olosuhteissa jossa alkalilisäys annosteltiin pelkästään natriumalumi-
naattina. Sekä sulfiditeetti että kokonaisalkali keitto-
5 liuoksessa oli sama kuin vertailukeitossa (esimerkki 1).

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran läm-
mitettävään autoklaaviin lisättiin siis:

100 g ilmakeivattua suomalaista mäntyhaketta
(kosteus 10%)
10 54 g Na AlO_2
12,6 g Na_2S
3,5 g Na_2CO_3
750 g H_2O

Keitto suoritettiin käyttämällä samoja lämpötiloja
15 kuin esimerkissä 1.

Reaktion jälkeen reaktioseos siirrettiin 2 l dekant-
teriin kuten edellisessä esimerkissä, lisättiin 300 g kylmää
vettä sekä erotettiin kuidut keittolipeästä suodattamalla.
Erotettu mustalipeä otettiin talteen myöhempiä kokeita varten
20 ja selluloosajae pestiin ja kuivattiin kuten esimerkissä 1.
Pestyn ja kuivatun sellun saannoksi saatiin 55,6 g, kappaluku
oli 66,2 ja vastaava ligniinipitoisuus oli 9,9%.

ESIMERKKI 3

25 Suoritettiin esimerkin 2 mukainen koekeitto käyttäen
100 g ilmakeivattua koivuhaketta (kosteus 9%) mäntyhakkeen
asemesta. Pesun ja kuivauksen jälkeen todettiin sellusaan-
noksi 54,0 g, kappaluku oli 36,9 ja vastaava ligniinipitoi-
suus oli 5,5%.

30 Keiton jälkeen erotettu mustalipeä otettiin talteen
jatkokokeita varten.

ESIMERKKI 4

Kahdessa edellisessä esimerkissä 2 ja 3 erotettu
mustalipeänäyte väkevöitiin sekä käsiteltiin keittokemikaa-
35 lien regeneroimiseksi seuraavalla tavalla,

Väkevöinnin jälkeen mustalipeän koostumus oli:

43,2 g	orgaanista ainesta, jossa oli 9% natriumia (3,9) g)
15 g	$\text{Al}(\text{OH})_3$
5 3,2 g	Na_2SO_4
0,56 g	NaOH
0,2 g	Na_2S
80 g	H_2O

- Yllä oleva mustalipeänäyte kuivattiin 110°C :ssa, jolloin saatiin kuiva-ainetta 61,5 g. 50 g tästä kuiva-aineesta jauhettiin ja hehkutettiin kaasutusuunissa pelkistävissä olosuhteissa (CO kaasuvirtaus 30 ml/min) nostamalla lämpötila 800°C :een 2 tunnissa ja pitämällä tuote $1/2$ tuntia 800°C :ssa ennen jäädyttämistä.
- 15 Kaasutusreaktorista poistuva kaasu pestiin johtamalla se 2-n NaOH liuoksen läpi (100 ml) mahdollisesti vapautuneen H_2S kaasun keräämiseksi. Hehkutusjäte 29 g liuotettiin 500 ml tislattua vettä ja liukenematon hiilipitoinen jäännös erotettiin suodattamalla, kuivattiin ja punnittiin. Tämä liukene-
- 20 maton jäännös (20 g) hehkutettiin posliiniupokkaassa 800°C :ssa hiilen polttamiseksi; veteen liukenematon hehkutusjäte (4,9 g) otettiin alumiinioksiidiksi (Al_2O_3).

- Hehkutusjätteen veteen liukeneva osuus analysoitiin. Todettiin että vesiliuos ei sisältänyt karbonaatteja ja että
- 25 siihen liuennut Na_2SO_4 määrä oli 0,16 g vastaten n 6% näytteen alkuperäisestä sulfaattimäärästä.

- Liuoksen Na_2S pitoisuus määrättiin titraamalla. Todettiin liuoksen sisältävän 1,2 g Na_2S mikä vastaa 2,2 g Na_2SO_4 (alkuperäisestä määrästä 2,6 g Na_2SO_4). Natriumhydroksidipesuliuoksesta löytyi 0,2 g natriumsulfaattia vastaava rikkivetymäärä. Puuttuva rikki oli ilmeisesti poistunut rikkivety-
- 30 nä kaasuvirran mukana.

- Liuoksen kokonaisalkali titrattiin. Tästä vähennettiin natriumsulfidin osuus, jolloin todettiin että alkaliniteetti
- 35 vastasi 0,087 mol NaOH . Tämän mukaan liuokseen oli liuennut 7,1 g Na Al O_2 , (ylimääräinen alumiinihydroksidi esiintyi kuten jo aikaisemmin todettiin liukenemattomassa jäännöksessä hehkutuksen jälkeen Al_2O_3 :na).

Ylläolevan mukaan veteen liuenneen osan koostumus kaasutuksen jälkeen oli:

	7,1	g	NaAlO_2		54	g
	0,16	g	Na_2SO_4	x 7,6	1,2	
5	1,3	g	Na_2S		10,4	

mikä vastaa lähes täsmälleen esimerkeissä 2 ja 3 käytettyä keittokemikaalikoostumusta.

ESIMERKKI 5

- 10 Suoritettiin esimerkin 4 mukainen koe, jossa kaasureaktorista poistuva kaasu pestiin H_2S :n talteenottamiseksi, johtamalla kaasu ensin aluminaattiliuoksen (200 ml) läpi, jonka koostumus oli

	14	g	NaAlO_2
15	0,4	g	Na_2SO_4
	200	g	H_2O

ja tämän jälkeen 2N NaOH-liuoksen (100 ml) läpi.

- Liuokset analysoitiin kokeen jälkeen, jolloin todettiin, että natriumaluminaattiliuos sisälsi 0,3 g natriumsulfaattia
- 20 vastaavan natriumsulfidi(rikkivety)-määrän. Toisesta pesuliuoksesta (2N NaOH) ei löytynyt rikkiä.

Patenttivaatimus

- Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuuhaketta kei-
- 5 tetään natriumsulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuoksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että kei-
- tosta erotettu jätelipeä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasuttimeen, jossa lämpötila on $700-1250^{\circ}\text{C}$, kuuma epä-
- 10 orgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäädytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa tuotetun kaasun sisältämän H_2S :n absorptioliuok-
- sena, jolloin saadaan 1-4 paino-% Na_2S :a ja NaHS :a sekä
- 15 5-20 paino-% NaAlO_2 :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.